

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2005年9月15日 (15.09.2005)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2005/085373 A1

(51)国際特許分類⁷: C09D 183/02,
B05D 7/24, C09D 4/02, 5/00, 163/00

〒4411325 愛知県新城市二本松 18-1-2 O2 Aichi
(JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP2005/003614

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22)国際出願日: 2005年3月3日 (03.03.2005)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:
特願2004-065711 2004年3月9日 (09.03.2004) JP

(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港南1丁目6番41号 Tokyo (JP).

(72)発明者; および

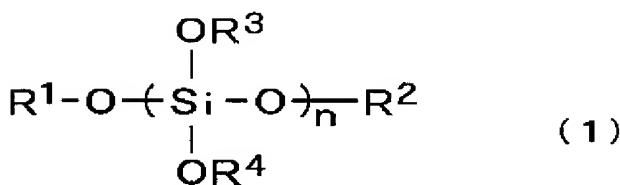
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 元永彰 (MOTON-AGA, Akira) [JP/JP]; 〒2300053 神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三菱レイヨン株式会社横浜技術研究所内 Kanagawa (JP). 竹内浩史 (TAKEUCHI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2300053 神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三菱レイヨン株式会社横浜技術研究所内 Kanagawa (JP). 井上裕司 (INOUE, Hiroshi) [JP/JP];

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: ACTIVE ENERGY RAY-CURABLE COATING COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING PROTECTIVE COATING FILM

(54)発明の名称: 活性エネルギー線硬化性コーティング用組成物および保護被膜形成方法



(57) Abstract: Disclosed is an active energy ray-curable coating composition which enables to form an inorganic transparent cured film in a short time which is excellent in appearance, abrasion resistance and film adhesiveness. Specifically disclosed is an active energy ray-curable coating composition containing a siloxane compound (A) obtained by hydrolysis-condensation of an alkyl silicate represented by the general formula (1) below, and an active energy ray-sensitive cationic polymerization initiator (B).

Also disclosed is a method for forming a protective coating film by applying such a coating composition to a plastic base and irradiating it with an active energy ray. (In the formula, R¹, R², R³ and R⁴ respectively represent a C₁₋₅ alkyl group or a C₂₋₄ acyl group, and n represents an integer of 3-20.)

(57)要約: 外観、耐擦傷性、被膜密着性に優れた無機系の透明硬化膜を短時間で形成可能な活性エネルギー線硬化性コーティング用組成物を提供する。一般式(1)のアルキルシリケート類を加水分解・縮合して得られるシロキサン化合物(A)および活性エネルギー線感応性カチオン重合開始剤(B)を含有する活性エネルギー線硬化性コーティング用組成物; 及び、このコーティング用組成物をプラスチック基材に塗布し、活性エネルギー線を照射して保護被膜を形成する保護被膜形成方法。(R¹、R²、R³、R⁴はC₁~5のアルキル基またはC₂~4のアシル基を示し、nは3~20の整数。)

WO 2005/085373 A1

明 細 書

活性エネルギー線硬化性コーティング用組成物および保護被膜形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、耐擦傷性に優れた透明な保護被膜を短時間に形成可能な活性エネルギー線硬化性コーティング用組成物、および、このコーティング用組成物を用いた保護被膜形成方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、透明ガラスの代替として、耐破碎性、軽量性に優れるアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂などの透明プラスチック材料が広く使用されるようになってきた。しかし、透明プラスチック材料はガラスに比較して表面硬度が低いので、表面に傷を受け易いという問題を有している。

[0003] そこで、以前よりプラスチック材料の耐擦傷性を改良すべく多くの試みがなされてきた。最も一般的な方法の一つとして、分子中に複数のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する多官能アクリル化合物からなる保護被膜形成用組成物をプラスチック材料の表面に塗布し、熱または紫外線等の活性エネルギー線で硬化させ、耐擦傷性に優れた保護被膜を形成させる方法がある。この方法は、保護被膜形成用組成物が比較的安価であり、生産性にも優れているので多くの用途に利用されている(特許文献1、2、3参照)。しかし、この保護被膜は有機系の被膜なので、耐擦傷性に限界があるのが現状である。

[0004] 一方、より高い耐擦傷性をプラスチック材料に付与するために、アルコキシラン化合物からなるシリカ系組成物をプラスチック材料の表面に塗布し、熱により硬化させて保護被膜を形成する方法がある(特許文献4、5参照)。しかし、このような方法では、保護被膜を形成する為に數十分から数時間もの加熱時間が必要となり、生産性の点で問題がある。

[0005] これらの問題を解決するために、シロキサン骨格を有する直鎖型無機系オリゴマーとカチオン重合開始剤を必須成分とする組成物を、活性エネルギー線照射により硬

化して無機系の保護被膜を形成する方法が提案されている(特許文献6参照)。しかし、このような無機系の被膜の形成においては、直鎖型の無機系オリゴマー(アルキルシリケート類)とカチオン重合開始剤からなる組成物が基板上にコーティングされ、さらに活性エネルギー線が照射されることで初めて架橋構造が形成されて硬化被膜となるので、短時間の活性エネルギー線照射のみでは十分な架橋構造が形成されず、被膜物性が発現されにくいという問題がある。特に、耐擦傷性の点で、十分な性能が発現されにくい。また、硬化に際して短時間に急激な重縮合反応が起こり、それに伴う収縮により発生する応力で硬化被膜にクラックが発生したり、基材との密着性が低下したりするという問題もある。

[0006] さらに、そのような点を改善するために、アルキルシリケート類と活性エネルギー線感応性カチオン重合開始剤に加えて、重合性と柔軟性に優れたカチオン重合性のエポキシ化合物や、活性エネルギー線感応性のラジカル重合開始剤とラジカル重合性のアクリル化合物などを配合することにより、クラックの低減と被膜密着性を付与する方法が提案されている。しかし、これら有機化合物の配合量によっては、無機系保護被膜の特徴である高硬度、高耐擦傷性が低下し易いという問題がある。

特許文献1:特開昭53-102936号公報

特許文献2:特開昭53-104638号公報

特許文献3:特開昭54-97633号公報

特許文献4:特開昭48-26822号公報

特許文献5:特開昭55-94971号公報

特許文献6:特開2001-348515号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

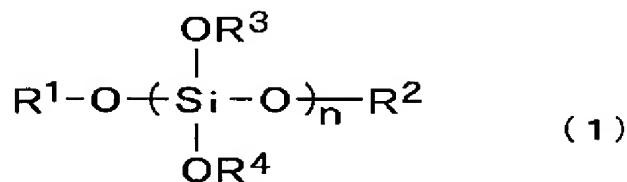
[0007] 本発明は、上述の従来技術における課題を解決するためになされたものである。すなわち本発明の目的は、外観、耐擦傷性、被膜密着性に優れた無機系の透明な硬化膜を短時間で形成可能な活性エネルギー線硬化性コーティング用組成物、および、このコーティング用組成物を用いた保護被膜形成方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上記目的を達成すべく銳意研究を重ねた結果、特定のアルキルシリケート類を加水分解・縮合して得られるシリカ系オリゴマー(シロキサン化合物)と活性エネルギー線感応性カチオン重合開始剤とを主成分とする組成物が、活性エネルギー線硬化性が良好で、かつ耐擦傷性に優れた透明保護被膜を与えることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 即ち、本発明は、下記一般式(1)で示されるアルキルシリケート類を加水分解・縮合して得られるシロキサン化合物(A)

[0010] [化1]



[0011] (式中R¹、R²、R³およびR⁴はそれぞれ炭素原子数1～5のアルキル基または炭素原子数2～4のアシル基を示し、nは3～20の整数を示す。)、および、活性エネルギー線感応性カチオン重合開始剤(B)を含有する活性エネルギー線硬化性コーティング用組成物である。

[0012] さらに本発明は、上記コーティング用組成物を基材に塗布し、活性エネルギー線を照射して保護被膜を形成する保護被膜形成方法である。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、外観、耐擦傷性、被膜密着性に優れた無機系の透明な硬化膜を短時間に形成できる活性エネルギー線硬化性のコーティング用組成物を得ることができる。

[0014] また、このコーティング用組成物を基材に塗布し、活性エネルギー線を照射すれば、そのプラスチック基材上に耐擦傷性、基材密着性に優れ、外観良好な無機系の保護被膜を短時間に形成することができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0015] 本発明で使用するシロキサン化合物(A)は、前記一般式(1)で示されるアルキルシリケート類の加水分解・縮合物である。アルキルシリケート類を予め加水分解・縮合し、アルキルシリケート分子間に架橋構造を形成して高分子量化することにより、組成物とした際の硬化性の向上と、得られる保護被膜の物性を格段に向上させることができる。また、高分子量化したオリゴマーを用いることにより、硬化時の重縮合による収縮とそれに伴い発生する応力を低減でき、その結果クラックの低減と被膜密着性を向上することができる。
- [0016] 一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ炭素原子数1～5のアルキル基または炭素原子数2～4のアシル基を示す。それらの基は、同一でも良いし異なっていても良い。 n は、アルキルシリケート類の繰り返し単位の数を表し、3～20の整数である。 n が3未満では、アルキルシリケート類の加水分解・縮合により得られるシロキサン化合物の分子量が小さいので、硬化性、成膜性と得られる保護被膜の物性が低下する。また、 n が20より大きいと、加水分解・縮合の際にゲル化し易くなる。良好な硬化性、被膜物性が得られる点とゲル化し難い点から、 n は4～10(シリカ換算濃度：約51～54質量%に相当)の整数であることが好ましい。ここで、シリカ換算濃度とは、アルキルシリケート類を完全に加水分解し、縮合させた際に得られる SiO_2 の質量を意味する。
- [0017] 一般式(1)で示されるアルキルシリケート類の具体例としては、 R^1 ～ R^4 がメチル基であるメチルシリケート、 R^1 ～ R^4 がエチル基であるエチルシリケート、 R^1 ～ R^4 がイソプロピル基であるイソプロピルシリケート、 R^1 ～ R^4 がn-ブロピル基であるn-ブロピルシリケート、 R^1 ～ R^4 がn-ブチル基であるn-ブチルシリケート、 R^1 ～ R^4 がn-ペンチル基であるn-ペンチルシリケート、 R^1 ～ R^4 がアセチル基であるアセチルシリケート等が挙げられる。中でも、製造が容易な点、加水分解速度が速い点から、メチルシリケート、エチルシリケートが好ましい。
- [0018] 加水分解は、既知の方法を用いて行うことができる。例えば、アルキルシリケート類をアルコール類に混合し、さらに水(アルキルシリケート類1モルに対して、例えば水1～1000モル)および塩酸や酢酸などの酸を加えて溶液を酸性(例えばpH2～5)とし

、攪拌する方法がある。また、アルキルシリケート類をアルコール類に混合し、さらに水(アルキルシリケート類1モルに対して、例えば1—1000モル)を加えて加熱(例えば30—100°C)する方法がある。加水分解に際して発生するアルコールは、系外に留去してもよい。加水分解に続く縮合は、加水分解状態にあるアルコキシラン類を放置することにより進行させることができる。その際、pHを中性付近(例えば、pH6—7)に制御することにより、縮合の進行を速めることができる。縮合に際して発生する水は、系外に留去してもよい。

- [0019] アルキルシリケート類の加水分解・縮合に際して、アルコキシラン類を共存させ、本発明の効果を損なわない範囲で共縮合してもかまわない。アルコキシラン類の具体例としては、テトラメトキシラン、テトラエトキシラン、メチルトリメトキシラン、メチルトリエトキシラン、エチルトリメトキシラン、エチルトリエトキシラン、フェニルトリメトキシラン、フェニルトリエトキシラン、ジメチルジメトキシラン、ジエチルジメトキシラン、ジエチルジエトキシラン、ジフェニルジメトキシラン、ジフェニルジエトキシラン、トリメチルメトキシラン、トリエチルエトキシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシラン、 γ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシラン等を挙げができる。
- [0020] 本発明で使用する活性エネルギー線感応性カチオン重合開始剤(B)は、可視光線、紫外線、熱線、電子線などの活性エネルギー線によりカチオン重合反応を起こす開始剤である。可視光線、紫外線により酸を発生する光感応性カチオン重合開始剤、熱線により酸を発生する熱感応性カチオン重合開始剤が好ましい。中でも、活性が高い点、プラスチック材料に熱劣化を与えない点から、光感応性カチオン重合開始剤がより好ましい。
- [0021] 光感応性カチオン重合開始剤としては、例えば、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、セレニウム塩、オキソニウム塩、アンモニウム塩化合物等が挙げられる。具体例としては、イルガキュア250(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商品名)、アデカオプトマーSP-150、SP-170(以上、旭電化工業(株)製、商品名)、サイラキュアUVI-6970、サイラキュアUVI-6974、サイラキュアUVI-6990、サイラキュアUVI-6950(以上、米国ユニオンカーバイド社製、商品名)、D

AICATII(ダイセル化学工業社製、商品名)、UVAC1591(ダイセル・ユーシービー(株)社製、商品名)、CI-2734、CI-2855、CI-2823、CI-2758(以上、日本曹達(株)製、商品名)などが挙げられる。

- [0022] 活性エネルギー線感応性カチオン性重合開始剤(B)の配合量は、特に限定されないが、(A)成分100質量部に対して、0.01～10質量部の範囲内が好ましい。0.01質量部以上であれば、活性エネルギー線の照射によって十分に硬化し、良好な保護被膜が得られる傾向にある。また、10質量部以下であれば、硬化して得られる保護被膜の物性について、特に着色が無く、表面硬度や耐擦傷性が良好となる傾向にある。さらに、硬化性が良好である点、良好な性能の保護被膜が得られる点から、その配合量は0.05～5質量部の範囲内がより好ましい。
- [0023] 本発明のコーティング用組成物は、さらにエポキシ化合物(C)を含有することも好ましい。(A)成分および(B)成分に加えて、さらにエポキシ化合物(C)を配合することで、得られる保護被膜に強靭性が付与される。
- [0024] エポキシ化合物(C)は、分子内にエポキシ基を含有するものであれば特に限定されない。その具体例としては、3-グリシドキシプロピルトリメチシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ジグリセリンテトラグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、2,6-ジグリシジルフェニルエーテル、ソルビトールトリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、ジグリシジルアミン、ジグリシジルベンジルアミン、フタル酸ジグリシジルエステル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ブタジエンジオキサイド、ジシクロペンタジエンジオキサイド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ジシクロペンタジエンオールエポキシドグリ

シジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とエチレンオキサイドとの付加物、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などを挙げることができる。中でも、硬化速度が速く、得られる保護被膜の耐擦傷性が良好な点から、分子内に2個以上のエポキシ基を含有するものが好ましい。エポキシ化合物(C)は1種類を単独で使用しても、2種以上を組み合わせて使用しても構わない。

- [0025] また、基材がポリカーボネート樹脂等のアクリル系樹脂からなる場合は、基材との密着性をさらに強くするために、予め基材表面にアクリル系ポリマーからなるプライマー層を設けてから、本発明のコーティング用組成物を塗布、硬化することが好ましい。特に、多官能(メタ)アクリレートと活性エネルギー線感応性ラジカル重合開始剤を含む組成物に活性エネルギー線を照射して得られる架橋性アクリル系ポリマー層をプライマー層とする場合は、本発明のコーティング用組成物にエポキシ化合物(C)を配合することが好ましい。中でも、エポキシ化合物(C)として、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランを配合することが特に好ましい。
- [0026] エポキシ化合物(C)の配合量は、特に限定されないが、(A)成分100質量部に対して、0～200質量部の範囲内が好ましく、10～100質量部の範囲内がより好ましい。
- [0027] 本発明のコーティング用組成物は、さらに分子内に重合性二重結合基を有するビニル化合物(D)と、活性エネルギー線感応性ラジカル重合開始剤(E)を含有することも好ましい。(A)成分および(B)成分に加えて、これら(D)成分および(E)成分を配合することで、コーティング用組成物の活性エネルギー線硬化性がより向上し、得られる保護被膜に強靭性が付与される。
- [0028] 分子内に重合性二重結合基を有するビニル化合物(D)は、活性エネルギー線感応性ラジカル重合開始剤(E)と一緒に配合され、活性エネルギー線照射によりラジカル重合する化合物である。このビニル化合物(D)は、分子内に重合性二重結合基を有していればその構造は特に限定されない。特に、重合速度の早い点から、分子内にアクリロイル基またはメタクリロイル基を含有する单官能または多官能(メタ)アクリレ

ート化合物が好ましい。

- [0029] 単官能(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニルエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペントニル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、fosfօエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。
- [0030] 多官能(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル]-プロパン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル]-プロパン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル]-プロパン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ-3-フェニルフェニル]-プロパン、ビス[4-(メタ)アクリロイルチオフェニル]スルフィド、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル]-スルファン、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル]-スルファン、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシペントエトキシフェニル]-スルファン、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ-3-フェニルフェニル]-スルファン、ビス[4-(メタ)アクリロイルオ

キシエトキシ-3,5-ジメチルフェニル]-スルfonyl、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル]-スルフィド、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル]-スルフィド、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシペンタエトキシフェニル]-スルフィド、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ-3-フェニルフェニル]-スルフィド、ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ-3,5-ジメチルフェニル]-スルフィド、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ-3,5-ジブロモフェニルプロパン]、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

- [0031] 中でも、硬化性が良好な点、得られる保護被膜の耐擦傷性が優れている点から、多官能(メタ)アクリレートがより好ましい。ビニル化合物(D)は、1種類を単独で使用してもよいし、数種類を混合して使用してもよい。
- [0032] 分子内に重合性二重結合基を有するビニル化合物(D)の配合量は、特に限定されないが、(A)成分100質量部に対して、0~200質量部の範囲内が好ましく、10~100質量部の範囲内がより好ましい。
- [0033] 活性エネルギー線感応性ラジカル重合開始剤(E)は、活性エネルギー線に感応してラジカルを発生し、ビニル化合物(D)の重合を開始する成分である。中でも、活性が高い点、プラスチック基材に熱劣化を与えない点から、可視光線や紫外線に感応してラジカルを発生する光感応性ラジカル重合開始剤が好ましい。
- [0034] 活性エネルギー線感応性ラジカル重合開始剤(E)の具体例としては、3,3-ジメチル-4-メキシベンゾフェノン、ベンジルジメチルケタール、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、ベンゾフェノン、p-メトキシベンゾフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、メチルフェニルグリオキシレート、エチルフェニルグリオキシレート、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1,2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinsオキサイド等が挙げられる。中でも、メチルフェニルグリオキシレート、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-

ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイドが、活性の高い点でより好ましい。このラジカル重合開始剤(E)は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0035] 活性エネルギー線感応性ラジカル重合開始剤(E)の配合量は、特に限定されないが、(D)成分100質量部に対して、0.01～5質量部の範囲内が好ましい。この配合量が0.01質量部以上であると、活性エネルギー線照射による硬化速度の点から好ましく、5質量部以下であると、得られる保護被膜に着色が無い点、耐擦傷性の点から好ましい。さらに好ましくは、0.1～3質量部の範囲内である。

[0036] 本発明のコーティング用組成物には、その他、必要に応じて、ポリマー、ポリマー微粒子、コロイド状シリカ、コロイド状金属、光増感剤(例えば、アントラセン系化合物、チオキサントン系化合物、アントラキノン系化合物、ナフタレン系化合物、ピレン系化合物等)、充填剤、染料、顔料、顔料分散剤、流動調整剤、レベリング剤、消泡剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、ゲル粒子、微粒子粉などを配合してもよい。
。

ポリマーとしては、アクリル系ポリマー、ポリアルキレングリコール系ポリマーなどを例示することができる。特に、アクリル系ポリマーは、本発明のコーティング用組成物と良好な相溶性を示し、かつ得られる被膜の強靭性を付与し、アクリル樹脂系基材との密着性を向上させる点で好ましい。

[0037] 本発明のコーティング用組成物は、固形分濃度調整、分散安定性向上、塗布性向上、基材への密着性向上等を目的として、有機溶媒を含有することが好ましい。有機溶媒としては、例えば、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類、セロソルブ類、芳香族化合物類などが挙げられる。

[0038] 具体的には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール、ベンジルアルコール、2-メキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-(メキシメキシ)エタノール、2-ブキシエタノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール

モノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジアセトアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペントノン、3-ペントノン、2-ヘキサン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、アセトフェノン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アニソール、フェネトール、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、グリセリンエーテル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、3-メトキシブチルアセテート、2-エチルブチルアセテート、2-エチルヘキシリルアセテート、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、 γ -ブチロラクトン、2-メトキシエチルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、2-ブトキシエチルアセテート、2-フェノキシエチルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。これらの有機溶媒は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0039] 有機溶媒の含有量は、(A)～(E)成分の合計100質量部に対して10～1000質量部の範囲内が好ましい。10質量部以上であれば、コーティング用組成物の保存安定性が良好となり、組成物液の粘度が高くなり過ぎず、良好な塗膜が得られる傾向にある。また、1000質量部以下であれば、固形分が低くなりすぎて塗膜が薄くなるという問題が生じ難くなり、耐擦傷性が良好な保護被膜が得られる傾向にある。

[0040] 本発明のコーティング用組成物を、例えば、プラスチック基材の表面に塗布し(被膜厚0.5～100 μ m程度)、次いで活性エネルギー線を照射して硬化させて、保護被膜を形成することができる。

コーティング用組成物の塗布は、従来から公知の方法、例えば、スプレー、ロール

コーラー、グラビアコーラー、フレキソ、スクリーン、スピンドルコーラー、フローコーラー、静電塗装等で行うことができる。

[0041] 活性エネルギー線としては、真空紫外線、紫外線、可視光線、近赤外線、赤外線、遠赤外線、マイクロ波、電子線、 β 線、 γ 線などが挙げられる。中でも、紫外線、可視光線を、光感応性の重合開始剤と組み合わせて使用することが、重合速度が速い点、基材の劣化が比較的少ない点から好ましい。具体例としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高压水銀灯、白熱電球、キセノンランプ、ハロゲンランプ、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、蛍光灯、タンクステンランプ、ガリウムランプ、エキシマーレーザー、太陽などを光源とする活性エネルギー線が挙げられる。活性エネルギー線は、一種類を単独で使用しても良いし、異なるものを複数種使用しても良い。異なる複数種の活性エネルギー線を使用する場合は、同時に照射しても良いし、順番に照射しても良い。

[0042] 本発明のコーティング用組成物は、アクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂等のプラスチックはもとより、金属、缶、紙、木質材、無機質材、電着塗装板、ラミネート板などの各種基材に適用することができる。

実施例

[0043] 次に、本発明について実施例を掲げて詳細に説明する。ただし、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0044] <合成例1:シロキサン化合物(A1)の合成>

アルキルシリケート類としてシリカ換算濃度53質量%のメチルシリケート(コルコート株式会社製、平均約7量体、平均分子量約789、商品名メチルシリケート53A)を20.0g用い、これにイソプロピルアルコール20.0gを加え、攪拌して均一な溶液とした。さらに、水1.8gを加え、攪拌しつつ70°Cで2時間加熱し、加水分解を行った。その後25°Cまで冷却し、24時間攪拌して縮合を進行させた。さらに、イソプロピルアルコールを加えて全体を53gとし、固形分濃度20質量%のシロキサン化合物(A1)の溶液を得た。

[0045] <合成例2:シロキサン化合物(A2)の合成>

アルキルシリケート類としてシリカ換算濃度51質量%のメチルシリケート(コルコート

株式会社製、平均約4量体、平均分子量470、商品名メチルシリケート51)を20.0g用い、また、縮合後のイソプロピルアルコールを加えた際の全体の質量を51.0gに変更したこと以外は、合成例1と同様にして、固体分濃度20質量%のシロキサン化合物(A2)の溶液を得た。

[0046] <合成例3:シロキサン化合物(A3)の合成>

アルキルシリケート類としてシリカ換算濃度53質量%のメチルシリケート(コルコート株式会社製、平均約7量体、平均分子量約789、商品名メチルシリケート53A)10.0g、メチルトリメトキシシラン(信越化学工業株式会社製、分子量136)10.0gに、イソプロピルアルコール20.0gを加え、攪拌して均一な溶液とした。さらに、水9.0gを加え、攪拌しつつ70°Cで2時間加熱し、加水分解を行った。その後25°Cまで冷却し、24時間攪拌して縮合を進行させた。さらに、イソプロピルアルコールを加えて全体を51.0gとし、固体分濃度20質量%のシロキサン化合物(A3)の溶液を得た。

[0047] <合成例4:シロキサン化合物(A'4)の合成>

アルキルシリケート類としてテトラエトキシシラン(コルコート株式会社製、分子量208、商品名エチルシリケート28)を20.0g用い、また、縮合後のイソプロピルアルコールを加えた際の全体の質量を56.0gに変更したこと以外は、合成例1と同様にして、固体分濃度20質量%のシロキサン化合物(A'4)の溶液を得た。

[0048] <合成例5:シロキサン化合物(A5)の合成>

アルキルシリケート類としてシリカ換算濃度53質量%のメチルシリケート(コルコート株式会社製、平均約7量体、平均分子量約789、商品名メチルシリケート53A)10.0g、メチルトリメトキシシラン(信越化学工業株式会社製、分子量136)17.2gに、イソプロピルアルコール10.0gを加え、攪拌して均一な溶液とした。さらに、水10.5gを加え、攪拌しつつ80°Cで3時間加熱し、加水分解を行った。その後25°Cまで冷却し、24時間攪拌して縮合を進行させた。さらに、イソプロピルアルコールを加えて全体を69.0gとし、固体分濃度20質量%のシロキサン化合物(A5)の溶液を得た。

[0049] <実施例1>

[コーティング用組成物の調製]

(A)成分として合成例1で得たシロキサン化合物(A1)の固体分濃度20質量%溶

液50.0g(固体分として10.0g)に、(B)成分としてヨードニウム、(4-メチルフェニル)[4-(2-メチルプロピル)フェニル]ヘキサフルオロフオスフェート(1-)のプロピレンカーボネート溶液(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製、商品名IRGACURE250)0.2g、シリコーン系界面活性剤(日本ユニカ一株式会社、L-7001)0.05g、溶媒としてイソプロピルアルコール10.0g、 γ -ブチロラクトン15.0g、ブチルセロソルブ10.0gを混合し、コーティング用組成物を得た。

[0050] [被膜の形成]

このコーティング用組成物を、長さ10cm、幅10cm、厚み3mmのアクリル板(三菱レイヨン株式会社製、商品名アクリライトEX)上に適量滴下し、バーコーティング法(バーコーターNo.50使用)にて塗布し、室温で約30分自然乾燥した。

[0051] [被膜の硬化]

さらに、高圧水銀灯(株式会社オーク製作所製、紫外線照射装置、ハンディーUV-1200、QRU-2161型)にて、約3,000mJ/cm²の紫外線を照射し、硬化被膜を得た。なお、紫外線照射量は、紫外線光量計(株式会社オーク製作所製、UV-351型、ピーク感度波長360nm)にて測定した。

[0052] [被膜の評価]

得られた硬化被膜(保護被膜)を、1日間放置した後、以下の方法により評価した。

[0053] 1) 膜厚

硬化被膜を有するアクリル板の断面を走査型電子顕微鏡で観察し膜厚を測定した。

[0054] 2) 外観

目視にて硬化被膜を有するアクリル板の透明性、クラック、白化の有無を観察し、以下の基準により評価した。さらに、1週間後の外観も合わせて評価した。

「○」:透明でクラック、白化の欠陥の無いもの(良好)。

「×」:不透明な部分のあったもの、クラック、白化等の欠陥があったもの(不良)。

[0055] 3) 耐擦傷性

硬化被膜を有するアクリル板の表面を、#0000スチールワールで、 9.8×10^4 Paの圧力を加えて10往復擦り、1cm×1cmの範囲に発生した傷の程度を観察し、以下

の基準で評価した。

「A」:ほとんど傷が付かない。

「B」:1～9本のキズが付く。光沢面あり。

「C」:10～99本のキズが付く。光沢面あり。

「D」:100本以上のキズが付く。光沢面あり。

「E」:光沢面が無くなる。

[0056] 4) 被膜密着性

アクリル板表面の硬化被膜へ、カミソリの刃で1mm間隔に縦横11本ずつの切れ目を入れて100個のマス目を作り、セロハンテープを良く密着させた後、45度手前方向に急激に剥がし、硬化被膜が剥離せずに残存したマス目数を計測して、以下の基準で評価した。

「○」:剥離したマス目がない(密着性良好)。

「△」:剥離したマス目が1～5個(密着性中程度)。

「×」:剥離したマス目が6個以上(密着性不良)。

[0057] その結果、本実施例の硬化被膜は、良好な外観、耐擦傷性、被膜密着性を有していた。結果を表1に示す。

[0058] <実施例2～3>

(A)成分として、表1に示すシロキサン化合物を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、コーティング用組成物の調製、被膜の形成・硬化、被膜の評価を実施した。結果を表1に示す。

[0059] <実施例4>

(A)および(B)成分に加えて、(C)成分としてペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル(ナガセ化成工業株式会社製、商品名デナコールEX-411)5.0gを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、コーティング組成物の調製、被膜の形成・硬化、被膜の評価を実施した。結果を表1に示す。

[0060] <実施例5>

(A)および(B)成分に加えて、(D)成分としてジペンタエリスリトールヘキサクリレート(日本化薬株式会社製、商品名カヤラッドDPHA)5.0g、(E)成分として1-ヒドロ

キシーシクロヘキシルフェニルケトン(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製、商品名IRGACURE184)0.2gを配合したこと以外は、実施例1と同様にして、コーティング組成物の調製、被膜の形成・硬化、被膜の評価を実施した。結果を表1に示す。

[0061] <実施例6>

(A)、(B)および(C)成分に加えて、(D)成分としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート5.0g、(E)成分として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン0.2gを配合したこと以外は、実施例4と同様にして、コーティング組成物の調製、被膜の形成・硬化、被膜の評価を実施した。結果を表1に示す。

[0062] <実施例7>

(A)成分として、表1に示すシロキサン化合物を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、コーティング用組成物の調製、被膜の形成・硬化、被膜の評価を実施した。結果を表1に示す。

[0063] <実施例8>

(A)および(B)成分に加えて、(C)成分として3-グシリドキシプロピルトリメキシラン(信越化学工業株式会社製、分子量236.3、製品名KBM-403)10.0gを使用し、さらに基材として後述するプライマー層付きPC板を用いたこと以外は、実施例7と同様にして、コーティング用組成物の調製、被膜の形成・硬化、被膜の評価を実施した。結果を表1に示す。

[0064] プライマー層付きPC板の製造方法

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬株式会社製)30g、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート(日本化薬株式会社製)30g、テトラヒドロフルフリルアクリレート(大阪有機化学工業株式会社製)40g、ベンゾインエチルエーテル1.0g、ベンゾフェノン1.5g、シリコーン系界面活性剤(日本ユニカ一株式会社、L-7001)0.2g、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリシアゾール(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製、商品名チヌビンPS)10g、イソプロピルアルコール120g、トルエン30gを混合攪拌して均一なプライマー用溶液とした。

厚さ3mmのポリカーボネート(PC)板(筒中プラスチック株式会社製、商品名ポリカ

エースECK100)上に、プライマー用溶液を適量滴下し、バーコーティング法(バーコーターNo.28使用)にて塗布し、室温で約30分自然乾燥、さらに乾燥機にて60°Cで20分乾燥した。次いで、高圧水銀灯(株式会社オーク製作所、紫外線照射装置ハンディーUV-1200、QRU-2161型)にて、紫外線を約30秒間、約2,000mJ/c²m²照射し、厚み10.3μmのプライマー層付きPC板を製造した。

[0065] <実施例9>

(A)、(B)および(C)成分に加えて、アクリル系ポリマー(三菱レイヨン株式会社製PMMA、商品名ダイヤナールBR-85)のγ-ブチロラクトン溶液(固形分10質量%)溶液20gを配合し、基材として前述のアクリル板を用いたこと以外は、実施例8と同様にして、コーティング組成物の調製、被膜の形成・硬化、被膜の評価を実施した。結果を表1に示す。

[0066] <比較例1>

(A)成分の代わりに、シリカ換算質量53質量%のメチルシリケート(コルコート株式会社製、平均約7量体、平均分子量約789、商品名メチルシリケート53A)18.9g(固形分として10.0g)を加水分解・縮合することなく、そのまま用いたこと以外は、実施例1と同様にして、コーティング組成物の調製、被膜の形成・硬化、被膜の評価を実施した。結果を表2に示す。

[0067] <比較例2>

(A)成分の代わりに、合成例4で得たシロキサン化合物(A'4)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、コーティング組成物の調製、被膜の形成・硬化、被膜の評価を実施した。結果を表2に示す。

[0068] <比較例3～5>

(A)成分の代わりに、シリカ換算質量53質量%のメチルシリケート(コルコート株式会社製、平均約7量体、平均分子量約789、商品名メチルシリケート53A)18.9g(固形分として10.0g)を加水分解・縮合することなく、そのまま用いたこと以外は、それぞれ実施例4、5、6と同様にして、コーティング組成物の調製、被膜の形成・硬化、被膜の評価を実施した。結果を表2に示す。

[0069] 下記表1および表2から明らかなように、実施例のコーティング用組成物は、比較例

のものと比較して、外観、耐擦傷性および被膜密着性が良好であった。

[0070] [表1]

実施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9
(A) 成分 (固形分量)	A 1 液液 50.0 g (10.0 g)	A 2 液液 50.0 g (10.0 g)	A 3 液液 50.0 g (10.0 g)	A 1 液液 50.0 g (10.0 g)	A 1 液液 50.0 g (10.0 g)	A 5 溶液 50.0 g (10.0 g)				
(B) 成分	開始剤 1 0.2 g									
(C) 成分	—	—	—	PEPGE 5.0 g	—	PEPGE 5.0 g	—	—	G T S 10.0 g	G T S 10.0 g
(D) 成分	—	—	—	—	DPHA 5.0 g	DPHA 5.0 g	—	—	—	—
(E) 成分	—	—	—	—	開始剤 2 0.2 g	開始剤 2 0.2 g	—	—	—	—
その他成分 (固形分量)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	PMMA 溶液 20.0 g (2.0 g)
膜厚 μm	5.0	4.6	5.1	5.3	5.2	5.3	3.9	3.2	3.1	
外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐擦傷性	C	C	B	C	C	B	B	B	B	
被膜密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
1週間後 外観	X	X	X	○	○	X	○	○	○	○

[0071] [表2]

比較例	1	2	3	4	5
(A) 成分 代替品 (固形分量)	メチルシリカートA 18.9 g (10.0 g)	A' 4 溶液 50.0 g (10.0 g)	メチルシリカートA 18.9 g (10.0 g)	メチルシリカートA 18.9 g (10.0 g)	メチルシリカートA 18.9 g (10.0 g)
(B) 成分	開始剤1 0.2g	開始剤1 0.2g	開始剤1 0.2g	開始剤1 0.2g	開始剤1 0.2g
(C) 成分	—	—	PEPGE 5.0g	—	PEPGE 5.0g
(D) 成分	—	—	—	DPHA 5.0g	DPHA 5.0g
(E) 成分	—	—	—	開始剤2 0.2g	開始剤2 0.2g
膜厚 μm	5.1	3.5	6.0	4.5	4.6
外観 (クラック発生)	X	○	○	○	○
耐擦傷性	X	D	D	D	C
被膜密着性	X	X	X	X	X
1週間後外観 (クラック発生)	X	X	X	X	X

[0072] 表1、2の略号

「A1溶液」:合成例1で得たシロキサン化合物(A1)の20質量%溶液

「A2溶液」:合成例2で得たシロキサン化合物(A2)の20質量%溶液

「A3溶液」:合成例3で得たシロキサン化合物(A3)の20質量%溶液

「A'4溶液」:合成例4で得たシロキサン化合物(A'4)の20質量%溶液

「A5溶液」:合成例5で得たシロキサン化合物(A5)の20質量%溶液

「GTS」:3-グシリドキシプロピルトリメトキシラン(信越化学工業株式会社製、分子量236. 3、製品名KBM-403)

「PMMA溶液」:アクリル系ポリマー(三菱レイヨン株式会社製PMMA、商品名ダイヤナールBR-85)の10質量%溶液

「メチルシリケートA」:シリカ換算質量53質量%のメチルシリケート(コルコート株式会社製、平均約7量体、平均分子量約789、商品名メチルシリケート53A)

「開始剤1」:ヨードニウム,(4-メチルフェニル)[4-(2-メチルプロピル)フェニル]-ヘキサフルオロオスフェート(1-)のプロピレンカーボネート溶液(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製、商品名IRGACURE250)

「開始剤2」:1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製、商品名IRGACURE184)

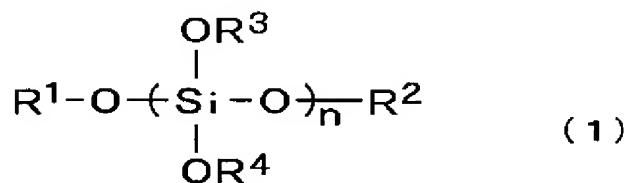
「PEPGE」:ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル(ナガセ化成工業株式会社製、商品名デナコールEX-411)

「DPHA」:ジペンタエリスリトールヘキサクリート(日本化薬株式会社製、商品名カヤラッドDPHA)

請求の範囲

[1] 下記一般式(1)で示されるアルキルシリケート類を加水分解・縮合して得られるシリカサン化合物(A)

[化1]



(式中R¹、R²、R³およびR⁴はそれぞれ炭素原子数1～5のアルキル基または炭素原子数2～4のアシル基を示し、nは3～20の整数を示す。)、および、活性エネルギー線感応性カチオン重合開始剤(B)を含有する活性エネルギー線硬化性コーティング用組成物。

[2] さらに、エポキシ化合物(C)を含有する請求項1記載の活性エネルギー線硬化性コーティング用組成物。

[3] さらに、分子内に重合性二重結合基を有するビニル化合物(D)と、活性エネルギー線感応性ラジカル重合開始剤(E)を含有する請求項1記載の活性エネルギー線硬化性コーティング用組成物。

[4] さらに、エポキシ化合物(C)と、分子内に重合性二重結合基を有するビニル化合物(D)と、活性エネルギー線感応性ラジカル重合開始剤(E)を含有する請求項1記載の活性エネルギー線硬化性コーティング用組成物。

[5] 請求項1～4の何れか一項記載のコーティング用組成物を基材に塗布し、活性エネルギー線を照射して保護被膜を形成する保護被膜形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003614

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09D183/02, B05D7/24, C09D4/02, 5/00, 163/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D183/02, B05D7/24, C09D4/02, 5/00, 163/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-348515 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 18 December, 2001 (18.12.01), Full text (Family: none)	1-5
Y	JP 60-179180 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 13 September, 1985 (13.09.85), (Family: none)	1-5
Y	JP 10-212453 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 11 August, 1998 (11.08.98), Full text; particularly, Par. No. [0074] & US 6015848 A1 & EP 1462496 A2	1-5

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 June, 2005 (06.06.05)Date of mailing of the international search report
21 June, 2005 (21.06.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int.Cl.⁷ C09D183/02, B05D7/24, C09D4/02, 5/00, 163/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷ C09D183/02, B05D7/24, C09D4/02, 5/00, 163/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-348515 A (関西ペイント株式会社) 2001.12.18, 全文 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 60-179180 A (関西ペイント株式会社) 1985.09.13 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 10-212453 A (関西ペイント株式会社) 1998.08.11, 全文、特に 【0074】 & US 6015848 A1 & EP 1462496 A2	1-5

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用す
る文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論
の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.06.2005

国際調査報告の発送日

21.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

田村 聖子

4V 9051

電話番号 03-3581-1101 内線 3483